

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-501560

(43) 公表日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 8 L 67/04		9042-4 J	C 0 8 L 67/04	
A 6 1 L 15/00		7019-4 C	A 6 1 L 15/00	
C 0 8 J 5/18	CFD	9267-4 F	C 0 8 J 5/18	CFD
C 0 8 K 5/14		9272-4 J	C 0 8 K 5/14	
7/00		9272-4 J	7/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-517797
(86) (22) 出願日 平成 6 年(1994) 12 月 29 日
(85) 翻訳文提出日 平成 8 年(1996) 6 月 28 日
(86) 国際出願番号 PCT/FI 94/00586
(87) 国際公開番号 WO 95/18169
(87) 国際公開日 平成 7 年(1995) 7 月 6 日
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, NO, US

(71) 出願人 ネステ オイ
フィンランド国、エフィーエン-02150
エスポー、ケイラニエミ (番地なし)
(72) 発明者 ソヨデルゲルド, アンデルス
フィンランド国、エフィーエン-20810
トゥルク、ケピュティエ 2 デー 99
(72) 発明者 セリン, ヨハン-フレドリク
フィンランド国、エフィーエン-00980
ヘルシンキ、イソマストンティエ 15
デー
(74) 代理人 弁理士 浜田 治雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工性ポリ (ヒドロキシ酸)

(57) 【要約】

熔融加工工程の間に、分解により一つか二つ以上の酸遊離基を引き起こす0.05~3重量%のペルオキシ化合物をポリマーに添加することにより安定化された加工性ポリ (ヒドロキシ酸) 組成物であって、これは良好な熔融強度および弾性を有する。熔融強度はインフレーションフィルム法のような従来型の方法でフィルムを加工するのに充分な高さの熔融強度を有する。

(2)

特表平10-501560

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも10,000の数平均分子量を有する加工性ポリ（ヒドロキシ酸）組成物であって、溶融強度およびポリマーの弾性が、ポリ（ヒドロキシ酸）の、有機ペルオキシドとの反応性押出により達成されていることを特徴とする加工性ポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
2. 溶融加工段階の間に、0.05～3重量％の量の有機ペルオキシ化合物をポリマーに添加し、これの分解が一つか数個の炭遊離基を生成することを特徴とする請求項1記載の加工性ポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
3. ポリ（ヒドロキシ酸）の数平均分子量が10,000～200,000であることを特徴とする請求項1または2記載の加工性ポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
4. ペルオキシドの量がポリマー量の0.05～0.8重量％であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つの項に記載の加工性ポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
5. 使用したペルオキシドの半減期が、200℃の温度において、10秒未満であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一つの項に記載の加工性ポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
6. ペルオキシドがtert-ブチルペルオキシベンゾエートまたはジベンゾイルペルオキシドであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つの項に記載の加工性ポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
7. ポリ（ヒドロキシ酸）がポリ-L-ラクチドであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つの項に記載の加工性ポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
8. 溶融強度および弾性がインフレートフィルム製作に適切であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つの項に記載のポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
9. 溶融強度および弾性が流延フィルムまたはシートの製造に適切であることを特徴とする請求項1から8のいずれか一つの項に記載のポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
10. 0.5～30重量％の可塑剤を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれか一つの項に記載のポリ（ヒドロキシ酸）組成物。
11. 可塑剤がジ-およびトリカルボン酸エステル、エポキシ油およびエステル

(3)

特表平10-501560

高分子量ポリエステル、脂肪族ジエステル、アルキルエーテルモノおよびジエステルおよびグリセリンエステルまたはこれらの混合物から成る群から選ばれたものであることを特徴とする請求項10記載のポリ(ヒドロキシ酸)組成物。

12. 0.1~50重量%の充填剤を含有することを特徴とする請求項1~11のいずれか一つの項に記載のポリ(ヒドロキシ酸)組成物。

13. 充填剤が炭酸カルシウム、カオリン、雲母、タルク、二酸化ケイ素、ゼオライト、ガラス繊維または球体、澱粉またはおが屑から成る群から選ばれたものであることを特徴とする請求項12記載のポリ(ヒドロキシ酸)組成物。

14. 請求項1から13のいずれか一つの項に記載のポリ(ヒドロキシ酸)組成物から形成されたフィルムまたはシート。

15. インフレートフィルム押出により製造された請求項14記載のフィルム。

16. 流延押出により製造された請求項14記載のフィルムまたはシート。

17. ヒートシールまたは高周波シールによりシール出来るものであることを特徴とする請求項14~16のいずれか一つの項に記載のフィルムまたはシート。

18. 溶媒または水ベースのインクにより印刷出来るものであることを特徴とする請求項14~16のいずれか一つの項に記載のフィルムまたはシート。

19. 良好なひねり特性を有するものであることを特徴とする請求項14~18のいずれか一つの項に記載のフィルムまたはシート。

20. おむつのような衛生製品、農業用フィルム、バック、ポーチ、縮みまたはひねりフィルム包装のような包装材料への請求項14~19のいずれか一つの項に記載のフィルムの使用。

21. トレイまたは蓋のような熱成形包装物品および栽培トレイまたは植木鉢としての農業製品への請求項14~19のいずれか一つの項に記載のシートの使用。

22. 加水分解性、および生物分解性であることを特徴とする請求項14~21のいずれか一つの項に記載のフィルム、シートおよび製品。

(4)

特表平10-501560

【発明の詳細な説明】

加工性ポリ（ヒドロキシ酸）

本発明は、高い溶融強度および加工性を有するポリ（ヒドロキシ酸）組成物に関する。特に、本発明はこれらの組成物のフィルム製造における使用に関する。

生物分解性ポリマー類、生体高分子類は連続的に開発されている一群の物質を構成している。これらのうちには、モノマーがカルボキシル基とヒドロキシル基の両方を有することができるポリマーであるポリ（ヒドロキシ酸）がある。このようなポリマーの例には、ポリ乳酸（ポリラクチド、PLA）、ポリ（ヒドロキシブチレート）、ポリグリコリド、およびポリ（ε-カプロラクトン）が含まれる。乳酸二量体、ラクチドから最もよく製造されるポリラクチドまたはポリ乳酸は、既に何年か縫合、分解性骨爪のような医療用または薬剤の徐放用に使われてきている。これらの用途におけるポリマーの分子量は、代表的には非常に高く、かつポリマーは、加工する前に溶解および沈殿させて精製し、熱分解はそのとき少ない。ポリマーの高い価格およびその工程中の熱分解により、包装のような嵩張る用途での使用が制限された。これらの医療用に使用されるような方法による前記ポリマーの製造または取り扱いが経済的に有益ではない。

ポリ乳酸は、ポリエステルを製造する際に代表的であるポリ縮合反応により、直接的に製造出来る。しかしながら、ラクチドの開環重合により、最高の分子量が達成される。ポリラクチドは、多くの従来型のポリマー類と同様の性質を有する熱可塑性ポリエステルである。しかしながら問題は、これらのポリマー類は加工が困難であって、例えばインフレーションフィルムの製造は不可能であることであった。

ポリラクチドの医療用以外の使用も、近年特に興味深い。衛生製品、農業用フィルムおよび紙コーティングまたはフリーフィルムのいずれかの包装用途のための生物分解性の堆肥になり得る材料が探求されている。この理由は、化石原

料の代わりに天然物を使用することに関する目的と、例えば澱粉ベース熱可塑性物質に匹敵するポリラクチドの良好な機械的および障壁特性があった。

ポリラクチドは、多くの従来型のポリマーに似た熱可塑性ポリエステルである

(5)

特表平10-501560

。しかしながら、ポリマーが加工する間に分解し、かつ分子量が著しく低下するという問題がある。その結果、最終生成物の有用な寿命、および、部分的にはこれらの機械的特性は悪化する。従来型のポリマーの場合、安定剤の使用により、これらの問題を取り除くことが出来る。安定剤の使用の目的は、分子量を、重合後およびとりわけ加工する間にもできるだけ一定に保持することである。分子量の変化は、例えば溶融粘度により監視できる。

芳香族ポリエステルと用いることの出来る従来型の安定剤は、乳酸ポリマー類においては効果がない。ドイツ国特許出願第4102170号明細書によると、ポリ（ヒドロキシブチレート）の安定化に使用されるホウ酸は、乳酸ポリマーの場合作用しない。

多様な安定剤の信頼できる実験が公表されている。日本国特開昭68-008614号公報においては、ポリ乳酸は γ -ブチロラクトンまたは α -アセタール- γ -ブチロラクトンのようなラクトン化合物で安定化されている。日本国特開昭68-002949号公報には、イソシアネートを添加して乳酸ポリマーの耐熱性を改善することが記述されている。これらの方法は実験されたが、乏しい結果しか残されていない。

純粋なポリラクチドから加工フィルムを作る試みも、成功していない。いくつかのフィルムは、他のポリマー類とブレンドすることにより、またはコポリマー類から作られた。

ドイツ国特許出願第4300420号においては、ポリラクチドと他の脂肪族ポリエステル、好適にはポリカプロラクトンのブレンドが得られている。ポリマーは溶解した状態で混合し、粒状にし、かつこの顆粒をエステル交換を達成するために融解する直前の温度で、長い時間処理する。

PCT特許出願公開第92/04493号明細書は、柔軟性を得るための可塑剤として多量のラクチドまたはラクチドオリゴマーを有するポリラクチド組成物を開示している。

PCT特許出願公開第94/07941号明細書においては、フィルムに対して適当で

あるといわれる溶融安定性ポリラクチド組成物が得られる。残渣のラクチドおよ

特表平10-501560

(5)

び水分含有量は非常に低くあるべきであり、かつ正確な量のメソラクチドが重合に使用されるべきである。いくつかの「フィルム」が、実施例2において、厚いシートを押出により製造された。試験製造物の厚さは1~1.3mmであった。試験棒を全ての他の実施例で使用了。この特許出願によっても、例えばポリカプロラクトンとのポリラクチドブレンドを使用することは最も好ましい。

ポリラクチドまたはコポリマーは、既に非常に古い特許公報において示されているように、溶液からの鑄造法または圧縮により自立フィルムに製造された。例えば米国特許第2703316号及び第4045418号明細書がある。

フィルム製造のために多くの試みがおこなわれたが、薄い延伸フィルムをつくるための経済的な従来型の大規模インフレートフィルム法を基礎とする大規模の製造は、ポリマーの溶融強度が低いかまたは欠損することが原因で、可能ではなかったことは明白である。いくつかの方法でフィルムが得られた場合には、これらフィルムは脆性を有し、かつ多くの可塑剤を添加するかまたは他の重合体成分とブレンドした場合を除いては破壊値において非常に低い伸び率を有する。

他の重要な問題は溶融安定性である。ポリラクチドは溶融加工する間高温において分解することはよく知られている。殆どの機械的特性はある限界分子量以上で保たれるが、粘度は激しく低下し、かつまた、このことは、これらのポリマーのインフレート法を不可能にする。既に上記したPCT特許出願公開第94/07941号明細書においてのみ、溶融安定性化合物が議論されているが、ここでさえ、溶融強度はインフレート法に対しては充分ではない。この明細書の溶融安定性は、多くの異なる因子の和であり、正確に厳密に定義された重合体化合物が必要とされている。

本発明によれば、驚くべきことに、種々のペルオキシドを加工中に、または別工程で混合物に添加することにより、ポリ乳酸が安定化できることを見出した。ペルオキシドの添加により、鎖の分断を低減することができ、すなわち分子量の減少を遅くすることが出来る。ペルオキシドの安定化効果は、溶融粘度値からも認めることが出来、これは、ペルオキシド添加のために、加工する間にペルオキシドなしのときよりもかなり遅く減少する。ペルオキシドの効果は数倍であり得

特表平10-501560

(7)

る。触媒の失活および末端基のキャッピングは可能な機構のようである。架橋は無視することが出来る。ゲル形成が観られないからである。ベルオキシドの作用の理論的背景は、本発明の範囲外である。

さらに、本発明の目的は、良好な溶融強度および伸び率を有するポリラクチド組成物を達成することである。さらなる目的は、従来型の方法、例えばインフレーション法によりフィルム形成するのに十分な溶融強度を有する組成物を達成することである。

本発明に係る安定化においては、市場で入手し得る多数の有機ベルオキシ化合物を用いることができる。特に適切なのは、ベルオキシ化合物であり、それから酸が分解生成物として形成される。この酸遊離基がポリマーのヒドロキシル末端基を安定化することは明白である。さらに、安定剤として作用するベルオキシドは、短い、好適には10秒未満、しかしより好適には5秒未満の半減期により特徴づけられる。適切なベルオキシドの得られる例には、ジラウロイルベルオキシド(200℃における半減期、0.057秒)、tert-ブチルベルオキシジエチルアセテート(0.452秒)、tert-ブチルベルオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.278秒)、tert-ブチルベルオキシイソブチレート(0.463秒)およびtert-ブチルベルオキシアセテート(3.9秒)、tert-ブチルベルオキシベンゾエート(4.47秒)およびジベンゾイルベルオキシド(0.742秒)が含まれる。最後に言及した二つは、とりわけ良好な作用を示すことが立証された。上記は作用するベルオキシドの数個の例のみであり、かつ相当する方法で作用する他のベルオキシドも本発明の目的の範囲内であることは当然である。

ベルオキシドの使用量は、好適には0.01~3重量%である。最も好適な量はベルオキシ化合物に依存する。

驚くべきことに、あるベルオキシドでポリラクチドを安定化することにより、安定化後溶融強度および伸び率が非常に高くなることが認められた。伸び率は150~300%である。これは従来型の市販のインフレーション装置を使用したポリラクチドのインフレーション法を可能にする。このフィルムは効果的に延伸することも出来る。

使用したポリラクチドはL-、D-またはD,L-ラクチドまたはこれらのブレンド

(8)

特表平10-501560

から任意の重合法で生成することができる。コポリマーまたはポリマーブレンドも使用出来るが、本発明の使用性能には必要ではない。特にポリ-L-ラクチドを使用するのが好ましい。本発明に係るポリマーは、約20,000~400,000の、好適には40,000~200,000重量平均分子量 (M_w) を有する。これは10,000~200,000の、好適には10,000~100,000の数平均分子量 (M_n) を指す。

ポリラクチドフィルムは、少量の従来の可塑剤、顔料、充填剤等を添加することにより、異なる目的通りに容易に仕上げることが出来る。

一般に適切な可塑剤は、ジ-またはトリカルボン酸エステル、エポキシド油またはエステル、重合体のポリエステル、脂肪族ジエステル、アルキルエーテルモノ-またはジエステルおよびグリセリンエステルのような、市場で入手し得る可塑剤である。これらの可塑剤のブレンドも使用できる。可塑剤を使用する場合、適切な量な0.5~30重量%である。

充填剤としては、炭酸カルシウム、カオリン、雲母、タルク、酸化ケイ素、ゼオライト、ガラス繊維または球体、澱粉またはおが屑のような、全ての従来の無機または有機の充填剤が使用出来る。充填剤の適切な量は、最終生成物に依存して0.5~50重量%とすることができる。

フィルムは、本発明のポリラクチド組成物からインフレート法により形成することが出来る、これは本発明の最大の利益の一つである。これに加えて、勿論、流延フィルムまたはシートも形成できるが、これらは通常材料において高い需要が固定化していない。インフレートまたは流延フィルムの厚さは、異なる分子量のポリマーを用いることにより、かつペルオキシドの量を変えることにより、かつまた適切な可塑剤および/または充填剤を添加することにより、最終生成物に従って容易に仕上げることが出来る。

フィルムの使用の目的は、フィルムの従来の全ての用途であり、かつ特に、廃棄物量を最小限にし、かつ例えば堆肥を施すことにより処理したいものがある。このような用途は、例えば、ポーチ、フィルム、藪のようないろいろな包装材料、おむつのような衛生製品、および農業用フィルムのようなものである。

ポリラクチドから形成したシートは、いろいろな包装トレーまたは壺、または農業用の浅い容器または植木鉢に加工することができる。

(9)

特表平10-501560

多くの異なる種類の生成物が、本発明のポリマー組成物からつくることが出来る。このような用途の一つは、ひねりフィルムと呼ばれ、これは例えばキャンディに使用するラップを意味し、ラップは物の周りを包んで包装を閉じるために両端をねじる。このねじりは、閉じたままで、消費者が使用する前には開かない。良好なねじり特性を有するポリマーは多くない。最良のねじり材料の一つはセロハンである。

ヒートシールまたは高周波シールのどちらによっても容易にシール出来ることも、本発明のポリマー組成物から形成されるフィルムまたはシートに特徴的なことである。種々の印刷インクも、水溶性であっても、非常によくフィルムに固着する。

以下の実施例により、本発明をより詳細に説明する。

実施例1～3においては、二つの異なるポリ(L-乳酸)を使用し、これらの重量平均分子量Mwはそれぞれ160,000および140,000g/モルであり、数平均分子量Mnはそれぞれ約70,000および60,000g/モルであった。従って、分子量の比Mw/Mnは約2.3であった。ポリマーはネスターOyで製造し、かつそれ自体で実験に使用した。以下のペルオキシド：

- A. ジベンゾイルペルオキシド(フルカ)、半減期0.742秒
- B. ジ-tert-ブチルペルオキシド(アクゾー)、半減期20.5秒
- C. ジクミルペルオキシド(アクゾー)、半減期14.7秒
- D. tert-ブチルペルオキシベンゾエート(アクゾー)、半減期4.47秒

を実験において安定化に使用した。

全てのペルオキシドは市販品であり、それだけで使用した。

他の実施例においても、ネスターOyにより製造した115,000、130,000、および145,000の分子量(Mw)を有するポリラクチドを使用した。

前記分子量はポリスチレンスタンダードを用いてGPC(ゲル浸透クロマトグラフ)装置により測定した。DSC(示差走査熱量測定)の測定は、パーキン エルマーDSC7およびメトラーDSC-30S装置で実施した。これらの測定においてのサンプルの重量は10mgで行った。加熱および冷却速度は10℃/分であり、かつ測定は2サイクルであった。熱重量分析(TGA)は、メトラーTG50装置を用い

(10)

特表平10-501560

て実施した。測定中のサンプルのサイズは10mgであり、サンプルは窒素雰囲気下で500℃まで加熱し、かつ加熱速度は10℃/分であった。ポリマーのゲル含有量は、溶媒としてクロロホルムを使用してASTM D2765の方法により決定した。

実施例1. フィルム

ポリ乳酸の安定化を、ブラベンダー (Brabender) ミキサー (プラスチコーダー (登録商標) PL2000) を用いて調査し、これにより機械のトルクから化合物の溶融粘度を直接的に監視することもできた。M_wが160,000であるポリラクチド40gを0~3%のジベンゾイルペルオキシド (A) と、180℃で5分間混合した。全てのペルオキシドが反応したと仮定すると、DSC測定では範囲外のピークを示さなかった。ポリマーサンプルを、PETフィルム間で、圧力200barおよび温度180℃において15秒間加圧した。成形後、フィルムを室温まで急速に冷却した。フィルムの厚さは250~300μmであった。フィルムをクロロホルムに溶解し、ゲルは視覚的に検出できなかった。

ペルオキシドの添加量は、図1から認められるように、溶融粘度に影響を及ぼした。ペルオキシドを0~0.5重量%の量添加すると、溶融粘度は増加したが、その差は0.5重量%の添加とおよび3.0重量%の添加との間では小さかった。ペルオキシドを使用しない場合には、溶融粘度は加工の間に急速に減少した。

実施例2. テープ

140,000のM_wを有するポリラクチドをA~Dのペルオキシドと混合した。ペルオキシドは、添加する前に少量のシクロヘキサンに溶解した。しかしながら、ペルオキシドAの使用時には、Aはシクロヘキサンに不溶であったため、溶媒としてトルエンを使用した。加工する前に溶媒をポリマーから蒸発させた。全ての実験を窒素気流下で実施した。実験用のバッチサイズはポリ乳酸40gであった。その後、サンプルを、ブラベンダー プラスチコーダー (登録商標) PL E651単一スクリーン押出機で、テープに加工した。領域温度は190℃、200℃、200℃で、ノズル温度は200℃であった。スクリーンの回転速度は50rpmであった。押出機の滞留時間は約1.5分であった。

ポリラクチドの安定化していない基準サンプルの分子量M_wは、加工の間に初期値の少なくとも3分の1まで低下した。M_w/M_nは、初期値2.3から約1.9ま

(11)

特表平10-501560

で低下した。DSC分析によれば、基準サンプルは、約50℃のガラス転移点 T_g 、約170℃の融点 T_m 、および約50%の結晶化度 C_c を有した。熱重量分析によれば、分解温度(T_d)は、約303℃であった。表1は種々のベルオキシドを使用した場合の分子量を示し、かつ表2は対応する実験のDSC/TGA測定結果を示している。表1の結果はベルオキシドBおよびCでは所望の安定化効果が達成されなかったが、ベルオキシドAおよびDでは分子量が僅かだけ減少したことを示している。

表1. GPC測定: PLLA N35+ベルオキシドA~D

ベルオキシド	\bar{M}_n (g/モル)	\bar{M}_w (g/モル)	\bar{M}_v (g/モル)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
基準	24930	48490	45190	1.95
A 0.1重量%	44250	93800	90600	2.25
A 0.5重量%	52650	107000	98050	2.05
A 0.7重量%	56200	109500	100250	1.95
A 1.0重量%	56600	115000	105000	2.00
B 0.1重量%	17100	32850	30650	1.90
B 0.5重量%	14750	27550	25750	1.85
C 0.1重量%	16950	32400	30250	1.90
C 0.5重量%	15450	31750	29500	2.10
D 0.1重量%	38200	80300	73850	2.10
D 0.2重量%	48450	115500	105000	2.40
D 0.5重量%	43900	92650	84300	2.05
D 0.7重量%	55250	127000	114500	2.30
D 1.0重量%	41600	95950	85300	2.30
D 3.0重量%	30200	121000	97900	4.00

(12)

特表平10-501560

表2. DSC/TGA 測定: PLLA N35+ベルオキシド A~D

ベルオキシド	T _g (°C)		T _m (°C)		ΔH _m (J/g)		C(%)	T _d (°C)
	I	II	I	II	I	II		
基準	42.6	49.6	168.1	169.8	41.5	46.9	50.1	303
A 0.1 重量%	50.1	50.2	165.5	172.7	32.3	33.5	35.8	315
A 0.5 重量%	-	47.9	160.4	171.8	33.9	36.2	38.7	313
A 0.7 重量%	-	49.8	155.6	172.7	30.7	37.9	40.5	313
A 1.0 重量%	-	41.0	162.4	168.4	34.7	39.4	42.1	313
B 0.1 重量%	33.6	45.1	164.4	166.9	41.4	46.3	49.5	305
B 0.5 重量%	33.6	46.3	163.2	166.7	41.8	45.6	48.7	303
C 0.1 重量%	34.0	47.8	164.4	168.5	41.7	46.2	49.4	307
C 0.5 重量%	34.3	46.5	163.1	166.6	41.0	43.8	46.8	309
D 0.1 重量%	35.2	48.2	165.3	170.2	36.0	37.5	40.1	313
D 0.2 重量%	39.5	49.5	165.3	171.8	33.2	33.9	36.2	313
D 0.5 重量%	33.9	46.5	164.3	168.6	34.1	36.1	38.6	315
D 0.7 重量%	30.6	44.5	164.4	170.3	34.3	40.7	43.5	317
D 1.0 重量%	32.4	45.6	162.3	165.1	33.8	35.6	38.0	319
D 3.0 重量%	34.1	47.6	155.3	161.8	28.5	31.2	33.3	321

I = 最初の加熱 200°C (10°C/分)

II = 二回目の加熱 200°C (10°C/分)

実施例3 ゲル形成

ポリラクチドの可能な架橋を、ベルオキシド処理後のポリマーのゲル含有量を測定することにより調査した。ポリラクチドをいろいろな量のジベンゾイルベルオキシドと、実施例1の方法でブレンドした。ゲル含有量はASTM D2765により測定したが、キシレンの代わりにクロロホルムを使用した。ベルオキシド含有量が0.25重量%以下の場合にはゲル形成は認められず、ベルオキシド含有量が3重量%未満の場合でもゲル形成は低かった。結果をさらに粒度分析機マルベルン (Malvern) 2600Cで調査すると、非常に小さい粒子の量は低いベルオキシド含有量のときに目立ち、大きい粒子の量はベルオキシド含有量の増加に伴って増加した。結果を表3に示した。

(13)

特表平10-501560

表 3.

添加した ペルオキシド 重量%	ゲル含有量 %	粒度 1.9~10 μ m %	粒度 10~50 μ m %	粒度 50~100 μ m %	粒度 100~190 μ m %
0	0	0	0	0	0
0.1	0	0	0	0	0
0.25	0.9	86.0	13.0	0.2	0.8
0.50	1.8	50.0	31.0	3.7	15.5
3.00	5.1	0.2	1.3	5.1	93.4

実施例 4. 安定化したポリラクチドの溶融特性

ポリ-L-ラクチド (PLLA) を、前出の実施例に記載した方法で安定化し、つまり、ポリマーをジベンゾイルペルオキシド (フルカ、半減期0.742秒) で、5 分間180℃で溶融混合した。溶融特性の測定に使用した装置は、ゲトフェルト押出機であり、スクリュー直径30mmおよび長さ20Dで、溶融ポンプおよびキャビラードイを備え、 $L/D=100/3$ であった。引取装置は、ポリマー溶融物の単軸伸びに対するゲトフェルト レオテンス (Göttfert Rheotens) 試験機であった。ポリマー溶融体ストランドは二つの共回転ホイールの間でつかみ、このストランドを一定の速度または一定の加速度で、ストランドが破壊するまで伸ばした。この実験においては、一定の加速を使用した。ポリマー溶融体を伸ばすのに用いた引張力は、伸ばされたストランドの速度の関数として記録した。

押出機の温度プロファイルは160-180-180-180であり、かつ溶融ポンプとダイの温度は180℃であった。ダイ圧力は、溶融ポンプrpmにより調節して、ポリマーストランドの溶融破壊を回避した。種々の速度における溶融体の引張力を表4に示した。安定化したポリラクチドを安定化していないポリラクチドと比較し、かつまた、メルトインデックス4.5のフィルムグレードの低密度ポリエチレンとも比較した。

(14)

特表平10-501560

表4. 熔融体の引張力、cN

速度 mm/秒	PLLA 0.1%安定剤	PLLA 0.2%安定剤	PLLA 0.5% 安定剤	PLLA	LDPE MI4.5
60	0.7	0.7	5.3	0	3.3
120	1.3	1.4	8.3	0	8.3
180	2.3	2.3	10.0	0	10.7
300	2.7	3.3	11.0	*	12.7
600	3.0	4.0	12.7	-	14.3
破壊時	-	-	13.0/660	-	15.0/750
1200	3.0	4.0	-	-	-

*検出可能な力は測定する間記録されず、これ以上の速度ではホイールに固着した熔融体が回転を止めた。

これらの結果からは、0.5%のペルオキシドで安定化したポリラクチドは、フィルムグレードのポリエチレンと比較出来ることがわかる。

実施例5. 安定化したポリラクチドの熔融強度特性

種々のグレードのポリラクチドのインフレートフィルムは、スクリュー直径19mm、長さ25Dのプラバンダー押出機により製造した。押出機は、25mmの直径および1.0mmのダイ間隙のインフレートフィルムダイを備えた。押出機の温度プロファイルは170-180-190℃、かつダイにおいては190℃に設定した。スクリュー速度は30rpmに設定した。膨張比は2:1であった。フィルムの厚さを10μmから150μmまで変え、取出装置の速度により調節した。

押出加工に引き続き、適当なインフレート法の主要な基準であり、押し出されたポリマーの熔融強度および弾性に対応する気泡安定性の目視検査を行った。定常状態の押出を1時間保持した。

種々の分子量の、安定化した、および安定化していないポリラクチドのフィルム押出特性を表5に示した。インフレートフィルムは、安定化していないポリラクチドからは形成できない。これらの結果から、適切な安定剤量は、適当なインフレートフィルムを形成するためには、より低い分子量を有するポリラクチドでは、より大きいことがわかる。

実施例4および5から、ポリラクチド組成物は、薄いフィルムから厚いフィルムまでの種々のフィルムを適用するために、ポリマーの分子量および安定剤の量

(15)

特表平10-501560

を変化させることにより有効に製造できることは明白である。

表 5.

Mw	安定剤 重量	気泡特性
145,000 (ポリマーA)	無し	低すぎる溶融強度の為に気泡が崩壊した
	0.1%	薄い標準寸法 10~50 μ m において非常に良好な気泡安定性
	0.2%	より厚い標準寸法 100 μ m において非常に良好な安定性
130,000 (ポリマーB)	無し	低すぎる溶融強度の為に気泡が崩壊した
	0.1%	薄い標準寸法 10~50 μ m において良好な気泡安定性
	0.2%	薄い標準寸法において非常に良好な安定性
115,000 (ポリマーC)	無し	低すぎる溶融強度の為に気泡が崩壊した
	0.1%	気泡不安定、いくつかの気泡は壊れた
	0.2%	気泡不安定、壊れなかった
	0.5%	より薄い標準寸法 10~50 μ m において良好な安定性

実施例 6. 安定化していないポリラクチドと比較した安定化したポリラクチドのインフレートフィルムの物理的特性

上述したように、安定化していないポリラクチドのインフレートフィルムは、ポリマーの溶融強度が欠乏することにより形成出来なかった。しかしながら、共押出により、安定化していないインフレートフィルムのインフレートフィルムはつくる事が可能であった。ポリエチレンの二層の間にポリラクチド層がある、共押出フィルムを、ダイ温度を190℃に設定して形成した。使用したポリエチレンは、メルトインデックス4.0のボレアリス (Borealis) ポリマーOyによりつくったフィルムグレード LDPE₁, NCPE4024であった。ポリラクチドフィルムを、ポリエチレン層からはがした。これが可能なのは、ポリラクチドとポリエチレンの間の接着が比較的低いからである。

共押出フィルムは、安定化したポリラクチドからも、勿論形成することが出来る。これは、特別の目的のために無菌フィルムが必要とされる若干の特別な場合に良好な方法となり得る。

安定化した、および安定化していないポリラクチドフィルムの物理的特性を、表6に示した。

(16)

特表平10-501560

表6.

サンプル	ピーク時の圧力、MPa	破壊時の伸び率%
A+0.1%安定剤	MD 41	MD 290
	TD 34	TD 220
B+0.2%安定剤	MD 31	MD 225
	TD 30	TD 194
A+PE	MD 46	MD 5
	TD 38	TD 2

ポリマーA:Mw=145,000

ポリマーB:Mw=130,000

MD=縦方向

TD=横方向

安定化したポリラクチドからつくったフィルムの高い柔軟性は、結果から明らかにみることができる。

実施例7. 安定化したポリラクチドへの可塑剤の添加

安定化したポリラクチドから形成したフィルムは、既にそれ自体で柔軟性があるが、まださらにポリマーに可塑剤を添加することにより仕上げることができる。市販の安定剤を実験において使用した：モノオレイン酸グリセロールおよびジオレエート（製造者 グリンドステッド プロダクツ AS、デンマーク）のブレンドであるエマルゲン SHR60。

フィルムは実施例5に記載したように形成した。

ピーク時の応力および破壊時の伸びを表7に示した。結果から、可塑剤の添加により、フィルム特性はさらに改良されること、かつ特に縦方向および横方向における性質はより均等になることがわかる。

(17)

特表平10-501560

表7.

サンプル	ピーク時の圧力、MPa	破壊時の伸び率%
A+0.1%安定剤	MD 41	MD 290
	TD 34	TD 220
A+0.1%安定剤 +5%エマルゲン	MD 34	MD 290
	TD 30	TD 276
B+0.2%安定剤	MD 31	MD 225
	TD 30	TD 194
B+0.2%安定剤 +2%エマルゲン	MD 41	MD 260
	TD 39	TD 250

試料 A: Mw=145,000

試料 B: Mw=130,000

MD=縦方向

TD=横方向

実施例8. ポリラクチドへの充填剤の添加

種々の量の市販の充填剤を安定化したポリラクチド組成物に添加した。充填剤と可塑剤は同時に用いることも出来る。

実施例5に記載した処理によりフィルムを製造した。結果を表8に示した。これらの結果から、少量のクルクは非常に強くて固いフィルムを与えるが、多量のカオリンでは柔軟なフィルムが得られ、これは少量のいくつかの可塑剤によりさらに柔軟化できることがわかる。

表8.

サンプル	ピーク時の圧力、MPa	破壊時の伸び率%
B+0.2%安定剤	MD 31	MD 225
	TD 30	TD 190
B+0.2%安定剤 +10%タルク	MD 47	MD 120
	TD 38	TD 8
B+0.2%安定剤 +30%カオリン	MD 28	MD 190
B+0.2%安定剤 +2%エマルゲン +30%カオリン	MD 12	MD 210
	TD 10	TD 90

試料 B: Mw=130,000

MD=縦方向

TD=横方向

(18)

特表平10-501560

実施例9. 安定化したポリラクチドフィルムのひねり特性

例えばキャンディーを個々のラップに包装の場合、約一回半ひねることにより両端を閉める。最良のひねり材料の一つはセロハンであるので、これを用いて比較試験を行った。本発明に係るポリラクチド組成物のひねり特性は非常に良好であった。

ひねり特性は、フィルムでキャンディーの代用品の周りを包んで、かつ両端を1.6回転ひねる社内で開発した装置で試験した。この機械でひねりを開けるのに必要な力、およびそれ自身によりひねりを開ける角度も測定した。ポリラクチドおよびセロハンの結果を表9に示した。

表9.

サンプル	戻し角度、°	閉める力、N
A+1%安定剤	55~60	5~6.5
セロハン	130~190	4~5

実施例10. ポリラクチドフィルムのシール性および印刷性

実施例6で形成したフィルムのシール性を調査した。このフィルムのシール性は良好であった。ヒートシールは105℃において、シール時間0.5秒で実施した。シール中においては、一つのシール棒のみを加熱した。高周波シールを60℃において形成した。両方の場合のシールは完全であった。

フィルムの印刷性を試験し、フィルムが溶媒および水ベースインクの両方で、コロナ処理なしに印刷できることが見出された。この印刷は、テープ法により試験した際、フィルムへの極めて良好な粘着を有した。

実施例11. 土中に埋めたポリラクチドの分解

安定化していないポリラクチドと同様に安定化したポリラクチドが少なくとも生物分解することもあることを示す為に、種々のレベルの安定剤を用いた試験棒を射出成形により形成した。試料を土中に埋め、一定時間の間隔をあけて取出し、

機械的特性を試験した。表10にまとめた結果から、全てのサンプルが16~8週間後には脆化しているとみることができた。

(19)

特表平10-501560

表 10.

サンプル	時間 週	引張モジュール MPa	引張強度 MPa	破壊時の応力 MPa	破壊時の伸び率 %
A	0	3250	56.2	41.3	3.55
	2	2160	44.0	27.3	18.00
	4	1850	26.3	26.3	1.53
	6	-	-	-	-
	8	225	0.8	0.8	0.42
A+0.1% 安定剤	0	2230	47.2	28.9	7.47
	2	1590	32.7	18.3	47.40
	4	1949	10.7	10.6	0.50
	6	-	-	-	-
	8	284	1.1	1.1	0.41
A+0.25% 安定剤	0	2190	47.4	34.3	5.08
	2	1610	28.3	28.2	2.48
	4	614	3.4	3.4	0.64
	6	398	1.5	1.5	0.43
	8	271	0.9	0.9	0.36
A+0.5% 安定剤	0	1630	39.8	13.5	219.00
	2	1550	29.6	27.5	5.83
	4	1050	3.0	3.0	0.32
	6	362	1.3	1.3	0.44
	8	197	0.7	0.7	0.37

実施例 12. 一定の湿度における安定化したポリラクチド生成物の分解

実施例 11 の試験棒を、温度 23℃、湿度 50% の一定条件下で保存した。これは、生物分解の第一段階が水による加水分解であるという仮定を検査するために行った。機械的特性を表 11 に示す。分子量も測定し、結果を表 12 に示した。結果によれば、加水分解速度は、安定化していないものに対するよりも、安定化したサンプルに対して、より高かった。これはおそらく異なる結晶構造によるものである。

(20)

特表平10-501560

表 11.

試料	時間 週	降伏応力 MPa	引張強さ MPa	破壊時の応力 MPa	破壊時伸び率 %
A	0	3250	56.2	41.3	3.55
	2	2950	51.6	33.8	4.65
	4	2800	50.4	31.9	5.10
	6	2220	45.4	30.9	5.73
A+0.1% 安定剤	0	2230	47.2	28.9	7.47
	2	1150	26.0	17.2	362
	4	1210	16.3	15.6	355
	6	888	16.0	16.0	278
A+0.25% 安定剤	0	2190	47.4	34.3	5.08
	2	1260	25.3	16.6	344
	4	1170	17.3	15.4	335
	6	910	16.9	16.8	276
A+0.5% 安定剤	0	1630	39.8	13.5	219
	2	1280	19.0	15.3	324
	4	1110	14.2	14.2	316
	6	745	16.2	16.1	251

表 12.

	時間 週	ポリマーA	ポリマーA +0.1%安定剤	ポリマーA +0.25%安定剤	ポリマーA +0.5%安定剤
Mw g/mol	0	77000	117000	125000	150000
	1	77000	105000	104000	118000
	4	75000	58000	68000	75000

上記の実施例からわかるように、良好な溶融強度を有するポリラクチド組成物およびこれらが製造される可能性は多様な種々の用途へのこれらの使用を可能にした。

(21)

特表平10-501560

【図1】

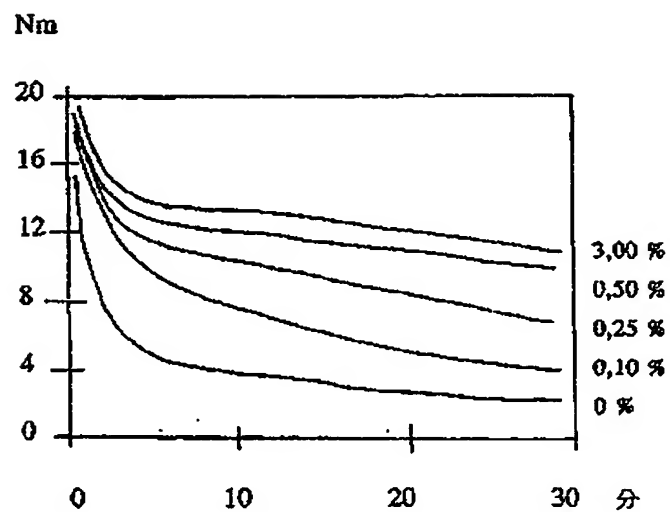


Fig.1

BEST AVAILABLE COPY

(22)

特表平10-501560

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 94/00586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C08G 63/08, C08G 63/88, C08L 67/04, C08J 5/18, C08K 5/14
 According to International Patent Classification (IPC), or to both: national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08G, C08J, C08L, C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,OK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY FILE, WPI, CLAIMS, EP0000

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Polymer Degradation and Stability, Volume 46, 1994, A. Södergård et al, "Stabilization of Poly (L-lactide) in the melt" page 25 - page 30 --	1-22
P,A	NO, A1, 9407949 (CARGILL, INCORPORATED), 14 April 1994 (14.04.94) --	1-22
A	US, A, 3523920 (HERMAN S. SCHULTZ), 11 August 1970 (11.08.70) -- -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents

"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" other documents first published on or after the international filing date

"L" documents which may throw doubts on priority claims or which is used to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention

"X" documents of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 1995

Date of mailing of the international search report

13-04-1995

Name and mailing address of the ISA/

Swedish Patent Office

Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM

Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Sofia Nikolopoulou

Telephone No. +46 8 782 25 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

(23)

特表平10-501560

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

25/02/95

International application No.

PCT/FI 94/00586

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
NO-A1- 9407949	14/04/94	NONE	
US-A- 3523920	11/08/70	DE-A- 1928102 GB-A- 1275082	11/12/69 24/05/72

Form PCT/IBA/219 (patent family annex) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

(24)

特表平10-501560

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	
// A 0 1 G 9/10	Z A B	9318-2B	A 0 1 G 9/10	Z A B C
9/14		9318-2B	9/14	S
13/02		9318-2B	13/02	D
B 2 9 C 55/28		7639-4F	B 2 9 C 55/28	
B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00				
(72)発明者	ニエミ, マリア			
	フィンランド国, エフイーエン-00250			
	ヘルシンキ, ミツナ カントヒンカツ 24			
	アー 25			
(72)発明者	ヨハンッスン, カルルーヨハン			
	フィンランド国, エフイーエン-06100			
	ボルボー, ウァデンストリョミンクヤ 32			
(72)発明者	メイナデル, ケルスティン			
	フィンランド国, エフイーエン-06100			
	ボルボー, ティカンティエ 6			